

COPY OF PAPERS  
ORIGINALLY FILED

PATENT APPLICATION  
Mo-5599  
LeA 32,647

Exp 1755

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN APPLICATION OF )  
GERHARD WÖTTING ET AL ) GROUP NO: 1755  
SERIAL NO.: 09/529,680 ) EXAMINER: K. GROUP  
FILED: APRIL 17, 2000 )  
TITLE: SILICON NITRIDE SUBSTANCES )  
CONTAINING SINTERING )  
ADDITIVES AND SiO<sub>2</sub> METHOD )  
FOR PRODUCING THEM AND USE )  
OF THE SAME )

#10  
**RECEIVED**  
FEB 15 2002  
TC 1700

**COMMUNICATION**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231  
Sir:

Pursuant to the Amendment mailed under Certificate of Mailing date of November 26, 2001, Applicants are hereby submitting a certified copy of the German Priority Application 197 46 008.9 as well as a certified English language translation of same.

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Assistant Commissioner for Patents

Washington, D.C. 20231, on 1/16/02 Date

Diderico van Eyl - Reg. No. 38,641

Name of applicant, assignee or  
Registered Representative

Signature

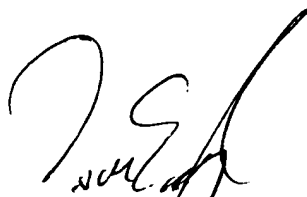
January 16, 2002

Date

Applicants respectfully request that these documents be considered  
and made a part of the record for the subject application.

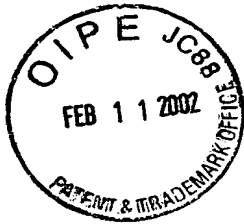
Respectfully submitted,

By



Diderico van Eyl  
Attorney for Applicants  
Reg. No. 38,641

Bayer Corporation  
100 Bayer Road  
Pittsburgh, Pennsylvania 15205-9741  
PHONE: (412) 777-8355  
FACSIMILE PHONE NUMBER:  
412-777-8363  
s:\kgb\dve321comm



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 197 46 008.9

**Anmeldetag:** 20. Oktober 1997

**Anmelder/Inhaber:** Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE;  
Fraunhofer-Gesellschaft zu Förderung der  
angewandten Forschung e.V., München/DE.

Erstanmelder: Bayer Aktiengesellschaft,  
Leverkusen/DE

**RECEIVED**  
FEB 15 2002  
**TC 1700**

**Bezeichnung:** Sinteradditive und SiO<sub>2</sub>-enthaltende Siliciumnitridwerk-  
stoffe, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren  
Verwendung

**IPC:** C 04 B 35/584

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 6. Dezember 2001  
**Deutsches Patent- und Mark namt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

  
**Jerofsky**

**Sinteradditive und SiO<sub>2</sub>-enthaltende Siliciumnitridwerkstoffe, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung**

Die vorliegende Erfindung betrifft Sinteradditive und SiO<sub>2</sub>-enthaltende Siliciumnitridwerkstoffe, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Keramische Werkstoffe finden immer breiteren Einsatz im Geräte- und Apparatebau - insbesondere in Lagern (Ceramic Airframe Bearings: Lubrications Engeneering, 31 (1975), 558-564). Dabei haben sich vollkeramische Lager besonders im Bereich der Mangelschmierung und in korrosiven Medien bewährt. In den verschiedensten Einsatzbereichen für Komponenten aus Hochleistungskeramik hat sich aber gezeigt, daß sie degradieren und eine zuverlässige Lebensdauervorhersage nicht möglich ist. Der Korrosionswiderstand ist dabei in erheblichem Maße von der Art des angreifenden Mediums, der Werkstoffzusammensetzung und der überlagerten mechanischen Beanspruchung abhängig. Die Ursache dafür liegt in dem unterschiedlichen Reaktionsverhalten der einzelnen Gefügekomponenten der Keramiken (Matrixkörner, Korngrenzphasen, Verunreinigungen) gegenüber Säuren, Basen oder unter hydrothermalen Bedingungen. Dabei zeigen flüssigphasengesinterte Werkstoffe wie Siliciumnitrid oder Siliciumcarbid (LPSSIC), die 5 bis 20 Vol.-% Korngrenzenphase enthalten, in Säuren und Basen einen Angriff entlang der Korngrenzenphase. Generell ist der Hauptangriffspunkt bei der Säure- und Laugekorrosion im Temperaturbereich <180°C die Korngrenzenphase. Diese wird aber nicht vollständig herausgelöst, was dadurch deutlich wird, daß auch Werkstoffe, die bis zum Zentrum durchkorrodiert sind, noch Festigkeiten um 300 bis 400 MPa aufweisen.

Die Korrosionsraten bei der Korrosion im sauren Bereich sind stark von der Werkstoffzusammensetzung abhängig. Aus EP-A 649 824 ist bekannt, daß MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltige Werkstoffe eine gute Säurebeständigkeit aufweisen, ohne daß die Ursache für dieses Verhalten vollkommen bekannt ist. Ein Weg zur weiteren Verbesserung der Säurebeständigkeit von Siliciumnitridwerkstoffen mit Seltenerdoxid, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und gegebenenfalls Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Sinteradditive ist die Reduzierung der Menge dieser Sinteradditive. Die dadurch verbesserte Korrosionsbeständigkeit muß allerdings durch höhere Aufwendungen bei der Herstellung erkauft werden, da zur Verdichtung die

HIP-Technologie gebraucht wird (EP-A 414 383). Aus Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 287 (1993) und Key Engineering Materials 113 (1996), S. 227-237 ist weiterhin bekannt, daß es bei sehr hohen Konzentrationen von Säuren zu einer Verringerung der Korrosion kommt, was im Fall der Phosphorsäure durch die Ausbildung einer Passivierungsschicht erklärt werden konnte, siehe Corrosion of High Performance  
5 Ceramics; Springer Verlag, Berlin, 1992; S. 76 bis 78.

Es bestand daher ein großer Bedarf an säurestabilen keramischen Werkstoffen.

10 Aufgabe der Erfindung war daher die Bereitstellung von keramischen Werkstoffen auf Basis von  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , die eine hohe Korrosionsbeständigkeit, d.h. z.B. eine geringe Masseänderung und geringe Festigkeitsverluste nach Säurebehandlung aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß ein Siliciumnitridwerkstoff, unabhängig von der Art  
15 seiner Herstellung eine hohe Korrosionsbeständigkeit gegenüber Säuren aufweist, wenn ein möglichst hoher Gehalt an  $\text{SiO}_2$  realisiert wird und eine Bildung von Siliciumoxidnitrid vermieden wird, d.h. wenn das Molverhältnis des Siliciumdioxids in der Korngrenzenphase zu den Sinteradditiven einschließlich  $\text{SiO}_2$  in der Korngrenzenphase  $>60\%$  sowie der Oxidnitridgehalt ( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -Gehalt)  $<1\%$  ist.

20 Gegenstand der Erfindung sind daher Sinteradditive und  $\text{SiO}_2$  enthaltende Siliciumnitridwerkstoffe, deren Molverhältnis des Siliciumdioxids in der Korngrenzenphase zu den Sinteradditiven einschließlich  $\text{SiO}_2$  in der Korngrenzenphase  $>60\%$ , vorzugsweise  $>65\%$ , sowie der Oxidnitridgehalt ( $\text{SiO}_2\text{N}_2\text{O}$ )  $<1\%$  ist.

25 Als Sinteradditive werden die zugegebenen Stoffe verstanden, die während der Sinterung die flüssige Phase bilden und in der Korngrenzenphase verbleiben.

Die Korngrenzenphase in Siliciumnitridwerkstoffen entsteht durch Erstarren der bei  
30 der Sinterung vorhandenen flüssigen Phase. Sie enthält die Sinteradditive, Siliciumdioxid und zum Teil gelöstes Siliciumnitrid. Je nach Bedingungen der thermischen Behandlung (Abkühlgeschwindigkeit usw.) ist sie amorph oder teilkristallin. In der Regel benetzt sie die Siliciumnitridpartikel und bildet ein dreidimensionales Netzwerk.

Sinteradditive der Korngrenzenphase im Sinne der Erfindung sind dabei vorzugsweise  $Y_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ , Seltene Erdoxide, Erdalkalioxide und  $Al_2O_3$ .

- 5 Die Menge der zugesetzten Sinteradditive +  $SiO_2$  wird vorzugsweise so gewählt, daß der Anteil an Korngrenzenphase im gesinterten Werkstoff  $< 20$  Vol-%, besonders bevorzugt 0,1 - 17 Vol-%, ganz besonders bevorzugt 3 bis 15 Vol-%, beträgt.

- 10 In einer Ausführungsform der Erfindung weisen die Siliciumnitridwerkstoffe weitere Additive auf.

- 15 Solche Additive sind z.B. reaktive Additive, d.h. solche, die mit  $Si_3N_4$  reagieren und  $SiO_2$  bilden, wie  $TiO_2$ ,  $WO_3$  und/oder  $MoO_3$ . So reagiert  $TiO_2$  z.B. zu  $TiN$ , während z.B.  $WO_3$  und  $MoO_3$  Silicide bilden unter gleichzeitiger Oxidation von  $Si_3N_4$  zu  $SiO_2$ .

- 20 Ebenfalls können auch solche Additive zugesetzt werden, die als Dispersionsphasen erhalten bleiben, wie z.B.  $SiC$ ,  $TiN$ ,  $MoSi_2$ ,  $TiCN$  und/oder  $HfO_2$  oder aber auch mit dem  $Si_3N_4$  Mischkristall-bildende Zusätze, wie  $AlN$ .

- Die Additive, die mit  $Si_3N_4$  reagieren und  $SiO_2$  bilden sind vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 10 mol-%, vorzugsweise  $< 5$  mol-%, bezogen auf  $Si_3N_4$ , vorhanden.

- 25 Die als Dispersionsphase erhalten bleibenden Additive sind vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 30 Vol-% enthalten.

Mischkristallbildende Zusätze sind vorzugsweise in Mengen von 0 bis 50 mol-%, vorzugsweise  $< 15$  mol-%, bezogen auf  $Si_3N_4$  vorhanden.

- 30 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Porosität des Werkstoffes  $< 2$  %.

Gegenstand der Erfindung ist zudem ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Werkstoffes, wonach entweder alleine oder in Kombination

- 5 a) das eingesetzte  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver alleine oder zusammen mit den Sinteradditiven und gegebenenfalls weiteren Additiven thermisch oxidiert wird oder
- b) das  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver alleine oder zusammen mit den Sinteradditiven und gegebenenfalls weiteren Additiven während der Mahlung tribooxidiert wird oder
- 10 c) das  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver vor oder während der Mahlung mit Sinteradditiven oder mit  $\text{SiO}_2$  oder mindestens einer  $\text{SiO}_2$ -bildenden Komponente

versetzt wird.

- 15 Für die Verfahren nach a), b) und c) kann jedes handelsübliche  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver eingesetzt werden.

Die thermische Oxidation a) erfolgt dabei in einer oxidierenden Atmosphäre, vorzugsweise in Luft,  $\text{O}_2$  und/oder Wasserdampf bei Temperaturen von 300 bis 1400°C.

20 Bei der Variante a) kann auch ein Mahlschritt vor- oder nachgeschaltet sein.

Die Tribooxidation b) während der Mahlung erfolgt durch intensive Mahlung des  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulvers trocken oder in einer Flüssigkeit, wie  $\text{H}_2\text{O}$ , einem organischen Lösungsmittel, wie z.B. Aceton, Hexan oder Alkohol.

25 Das Mahlen wird vorzugsweise in Kugelmøhlen durchgeführt und zwar solange, bis das gemahlene  $\text{Si}_3\text{N}_4$  eine mittlere Teilchengröße ( $d_{50}$ -Wert), vorzugsweise gemessen mit dem Master Sizer  $S < 2,5 \mu\text{m}$ , bevorzugt  $< 1 \mu\text{m}$  ist, und diese das geforderte Molverhältnis von  $\text{SiO}_2$  zu Sinteradditiven aufweist.

30 Bei der Variante c) können als  $\text{SiO}_2$ -bildende Komponente Siloxane, Silane, Siliconharze (siehe Material Science and Technology Vol. 178, Processing of Ceramics,

VCH, Weinheim, (1996) Part II, 4-47, DE-A 43 18 974, EP-A 0 412 428, sowie die beschriebenen reaktiven Additive, wie z.B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  und  $\text{MoO}_3$  eingesetzt werden.

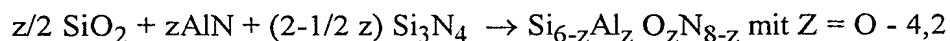
5 Die Menge an  $\text{SiO}_2$ -bildenden Komponenten ist abhängig vom gewünschten  $\text{SiO}_2$ -Gehalt des Sinterformkörpers.

Die Herstellung des Sinterwerkstoffes aus den nach den Varianten a), b) und/oder c) erhalten Pulvermischungen erfolgt vorzugsweise gemäß der allgemein üblichen keramischen Technologie.

10

Durch den Einbau der Sinteradditive oder der mischkristallbildenden Zusätze und/oder  $\text{SiO}_2$  in das Siliciumnitridkristallgitter kann auch das Verhältnis von  $\text{SiO}_2$  zu den Sinteradditiven beeinflußt werden. In diesem Falle ist bei der Bestimmung des  $\text{SiO}_2$ /Sinteradditivverhältnisses der Anteil der ursprünglichen Sinteradditive bzw.

15  $\text{SiO}_2$ , um den in das Kristallgitter eingebauten Anteil zu verringern. Das spielt insbesondere eine Rolle bei den  $\alpha'$ - und  $\beta'$ - $\text{SiAlON}$ en, z.B. nach folgender Gleichung:



20 Dies ist bei der Berechnung der Einwaage zu berücksichtigen.

Gegenstand der Erfindung ist zudem die Verwendung der erfindungsgemäßen Werkstoffe im Geräte und Apparatebau, insbesondere in Lagerungen.

25 Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung, ohne dabei limitierend zu wirken.



## Ausführungsbeispiele

### Beispiel 1

5       $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver (Baysinid<sup>®</sup>, erhältlich bei der Firma Bayer AG)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (grade fine, erhältlich bei der Firma H.C. Starck) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver (AKP-50<sup>®</sup>, erhältlich bei der Firma Sumitomo) und  $\text{TiO}_2$  (P25, erhältlich bei der Firma Degussa) werden entsprechend der in der Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung gemischt, in einer Rührwerkskugelmühle 3 h in wässriger Suspension homogenisiert, sprühgetrocknet und zu  
10      Körpern von 50 x 60 x 8 mm gepreßt. Die Teilchengröße ( $d_{50}$ -Wert) des Versatzes nach der Homogenisierung betrug 0,5  $\mu\text{m}$ , gemessen mit dem Master Sizer S bei pH 11,0. Die Körper werden bei 600°C 1 h an der Luft ausgeheizt. Sie werden bei 1830°C 1,5 h bei 50 bar  $\text{N}_2$  gasdruckgesintert. Die Gewichtsverluste der Proben betrugen <0,3 bis 1,8 %, abhängig vom  $\text{TiO}_2$ -Gehalt des Versatzes. Die gesinterten  
15      Proben werden in Prüfstäbe zerschnitten und geschliffen.

Der Versatz 1 b wurde 6 h mit höherer Umdrehungszahl gemahlen, um den Sauerstoffgehalt zu erhöhen.

### 20      Beispiel 2

Das Beispiel wurde analog Beispiel 1 hergestellt. Die Besonderheiten sind im weiteren beschrieben.

25      Die Beispiele 2a und 2b wurden analog Beispiel 1b aufbereitet.

Die Sinterung des Beispiels 2a erfolgte in einem BN-beschichteten Grafitiegel in einem BN-Pulverbett. Der Gewichtsverlust betrug 1,8 %. Im Beispiel 2b wurde die Probe in einem RBSN Tiegel gesintert. Der Gewichtsverlust betrug 0,2 %.

30

Im Beispiel 2c wurde zusätzlich 1,5 % Silikonharz als Binder verwendet. Die Beispiele 2e und 2f wurden aus plasmachemisch hergestelltem Siliciumnitridpulver mit

einer Oberfläche von 60 m<sup>2</sup>/g und einem SiO<sub>2</sub>-Gehalt von 8 % hergestellt. Die Proben wurden bei 1800°C heißgepreßt.

### Beispiel 3

5

Die Probekörper wurden analog Beispiel 1 hergestellt. Die Verdichtung erfolgte durch ein Sinter-HIP-Verfahren, wobei durch den RBSN-Tiegel und ein hohes Probenvolumen/Nutzvolumenverhältnis der Gewichtsverlust auf <1,5 % reduziert wurde.

10

### Beispiel 4

Die Probekörper wurden analog Beispiel 2 hergestellt.

### Beispiel 5

15

Die Probekörper wurden analog Beispiel 1 hergestellt, die Sinterung erfolgte bei 1800°C.

20

Die jeweiligen Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgelistet. Exemplarisch finden sich die bei der Prüfung der Korrosionsbeständigkeit aufgetragenen Masseverluste der Beispiele 1-4 in Abb.1

Zur Bestimmung der in Tabelle 1 aufgeführten Daten wurden folgende Meßmethoden benutzt:

25

Aus den gesinterten Körpern wurden Biegebruchstäbe 3 x 4 x 50 mm herausgeschnitten und zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften und des Korrosionsverhaltens genutzt.

30

Die Festigkeit wurde mittels 4 Punkt Methode (Auflageabstand 20/40 mm) bestimmt.

Das Korrosionsverhalten wurde in thermostatierten Glasbehältern mit 1 N Säure bestimmt. Das Säure/Feststoffverhältnis war >200 ml/10 g Proben. Alle 100 h wurde

die Säure gewechselt. Der Masseverlust der Proben wurde durch periodische Wägung nach definierten Zeitabschnitten bestimmt (siehe  $\Delta m$  in Tab. 1). Die Proben wurden vor der Wägung mit  $H_2O$ -dest. gespült und getrocknet.

5 Der Gehalt an Oxidnitrid wurde an den Proben mittels XRD Messungen bestimmt. Dazu wurde  $CuK\alpha$ -Strahlung verwendet. Die quantitative Bestimmung erfolgte mittels eines Rietveld-Programmes (Refine++). Die Nachweisgrenze lag bei 0,8 Masse%  $Si_2N_2O$ .

10 Der Sauerstoffgehalt wurde mittels Heißgasextraktionsmethode bestimmt. Der Fehler betrug  $<0,1$  Masse%. Aus dem Sauerstoffgehalt wurde der  $SiO_2$ -Gehalt berechnet.

Die Porosität wurde an polierten Schliffen (Präparation entsprechend Practical Metallography, 27 (1990, 503-513)) bei einer Vergrößerung von 1 000 mittels  
15 automatischer Bildanalyse (Quantiment 570) bestimmt. Der Flächenanteil der Poren im Schliff wurde dabei dem Volumenanteil gleichgesetzt. Parallel dazu erfolgte die Dichtebestimmung mittels Auftriebsmethode, gemäß EN 993-1.

**Tabelle 1** Zusammensetzungen und Korrosionsverhalten der Werkstoffe

Nr.	Additive	SiO <sub>2</sub> <sup>x</sup> (Additiv + SiO <sub>2</sub> ) Mol %	Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O/(Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O) + βSi <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Oxidnitrid- Gehalt %	Eigenschaften unkorrodert		Korrosionsbe- dingungen	Eigenschaften korrodierter Proben		
				Porosität	σ <sub>4b</sub> MPa		Δm(100h), mg/cm <sup>2</sup>	Δm(500h), mg/cm <sup>2</sup>	σ <sub>4b</sub> , MPa (500h)
1a	V 5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 TiO <sub>2</sub>	45	0	<0,5	850	In HCl, 60°C	5,6	8,5	450
1b	E 5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 TiO <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub>	65	0	<0,5	850		0,3	0,3	800
1c	E 5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 TiO <sub>2</sub>	74	0	<0,5	825		0,24	0,26	750
1d	V 5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7,5 TiO <sub>2</sub>	80,4	33	<0,5	800		7,5	9,5	550
2a	V 5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	0	<0,5	800	In HCl, 60°C	10	16	450
2b	E 5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	74	0	<0,5	820		0,2	0,2	750
2c	E 5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	0	<0,5	800		0,21	0,23	730
2d	V 5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	0	<0,5	820	In H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60°C	9	-	450
2e	E 5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	63	0	<0,5	725		0,32	0,38	650
2f	V 5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	81	27	<0,5	765		2,2	8,3	530
3	E 5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,5 TiO <sub>2</sub>	63	0	<0,5	800	In H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60°C	0,35	0,5	700
4	V 3Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1,8 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75,3	12	<0,5	730		1,4	4,5	520
5a	E 3MgO 2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75	0	<0,5	820	In H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60°C	0,1	0,1	750
5b	V 3MgO 2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45	0	<0,5	730		0,3	0,45	630

V = Vergleichsbeispiel; E = erfindungsgemäßes Beispiel

2a Masseverlust beim Sintern 1,6 %; 2b Masseverlust beim Sintern 0,2 %

x in der Korngrenzphase

## Kommentierung der Ergebnisse:

- 5 Der Werkstoff gemäß EP-A 649 824 wurde in Beispiel 1 nachvollzogen, ohne den Sauerstoffgehalt zu kontrollieren und zeigt unter unseren Bedingungen einen Masseverlust von 8,5 mg/cm<sup>2</sup>. Bei einer Einstellung des SiO<sub>2</sub> Gehaltes kommt es zu einer Verbesserung des Korrosionsverhaltens bei nominell gleichen Werkstoffen um Faktor 30 (wie die Beispiele 1a und 1b zeigen). Wie wichtig die Kontrolle des Sauerstoffgehaltes nicht nur bei der Versatzherstellung ist, zeigt der Vergleich der Beispiele 2a zu 2b und 2c. Während es im Beispiel 2a zu einem hohen Gewichtsverlust beim Sintern kommt, der den Gehalt an SiO<sub>2</sub> im gesinterten Werkstoff drastisch reduziert, zeigen 10 Proben, die unter kontrollierten Bedingungen gesintert wurden und einen geringen Gewichtsverlust aufweisen (2b und 2c), das angestrebte günstige Korrosionsverhalten.
- 15 Es zeigt sich, daß der hohe SiO<sub>2</sub>-Gehalt zu einer Veränderung der Korrosionskinetik führt. Während bei herkömmlichen Werkstoffen bis in Korrosionsschichtdicken von mehreren 100 µm ein lineares Zeitgesetz zwischen Korrosionsschichtdicke und Reaktionszeit gilt, kommt es in den erfindungsgemäßen Werkstoffen zu einer Passivierung schon nach wenigen µm Reaktionstiefe (Abb. 2). Diese Passivierung tritt 20 um so schneller ein, je geringer der Additivgehalt und je geringer die Korngröße der Siliciumnitridkörner im Werkstoff sind.

Patentansprüche

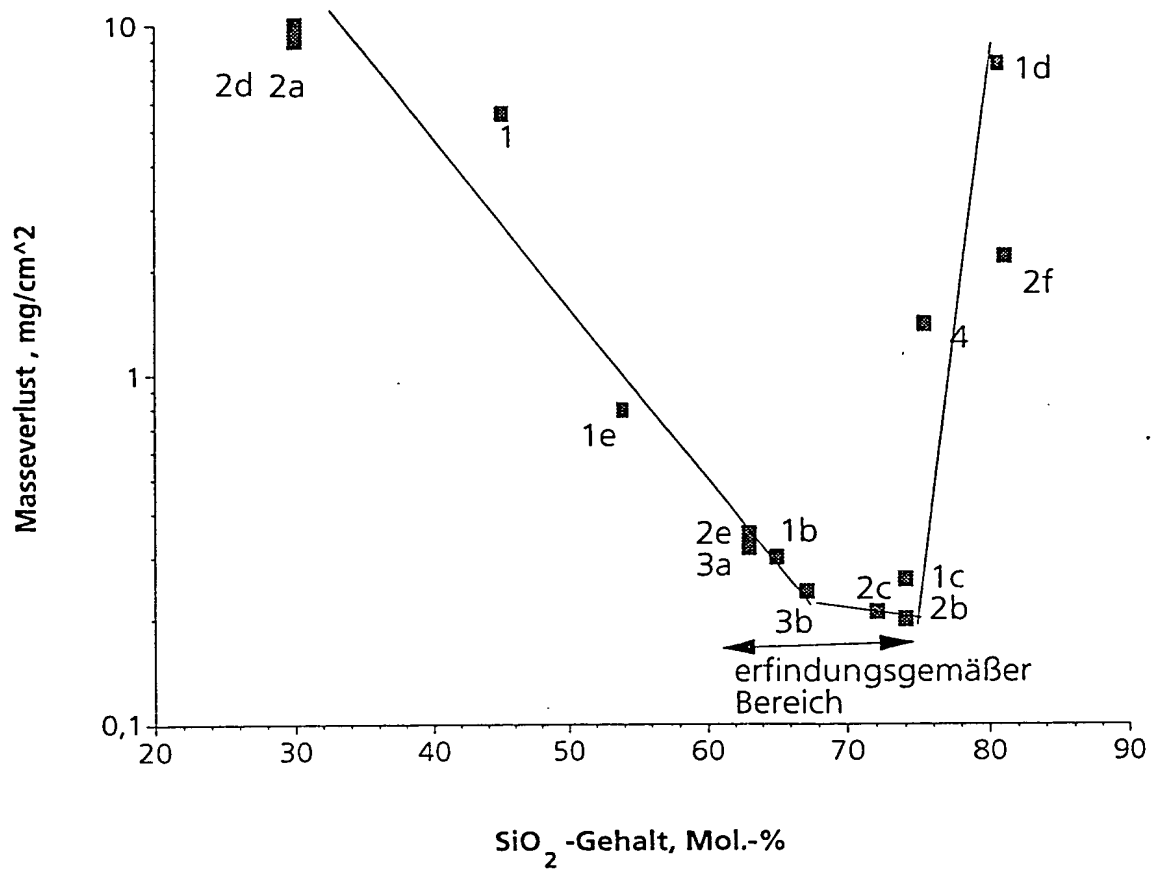
1. Sinteradditive und  $\text{SiO}_2$  enthaltende Siliciumnitridwerkstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis des Siliciumdioxides in der Korngrenzenphase zu den Sinteradditiven einschließlich  $\text{SiO}_2$  in der Korngrenzenphase  $>60\%$  sowie der Oxidnitridgehalt  $<1\%$  ist.  
5
2. Verfahren zur Herstellung von Siliciumnitridwerkstoffen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß entweder alleine oder in Kombination  
10
  - a) das eingesetzte  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver alleine oder zusammen mit den Sinteradditiven thermisch oxidiert wird,
  - b) das  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver alleine oder zusammen mit den Sinteradditiven und gegebenenfalls weiteren Additiven während der Mahlung tribooxidiert wird, und/oder  
15
  - c) das  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Pulver vor oder während der Mahlung mit Sinteradditiven mit mindestens einer  $\text{SiO}_2$ -bildenden Komponente oder  $\text{SiO}_2$  versetzt wird.  
20
3. Verwendung der Siliciumnitridwerkstoffe nach Anspruch 1 im Geräte- und Apparatebau, insbesondere in Lagerungen.

**Sinteradditive und SiO<sub>2</sub>-enthaltende Siliciumnitridwerkstoffe, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung**

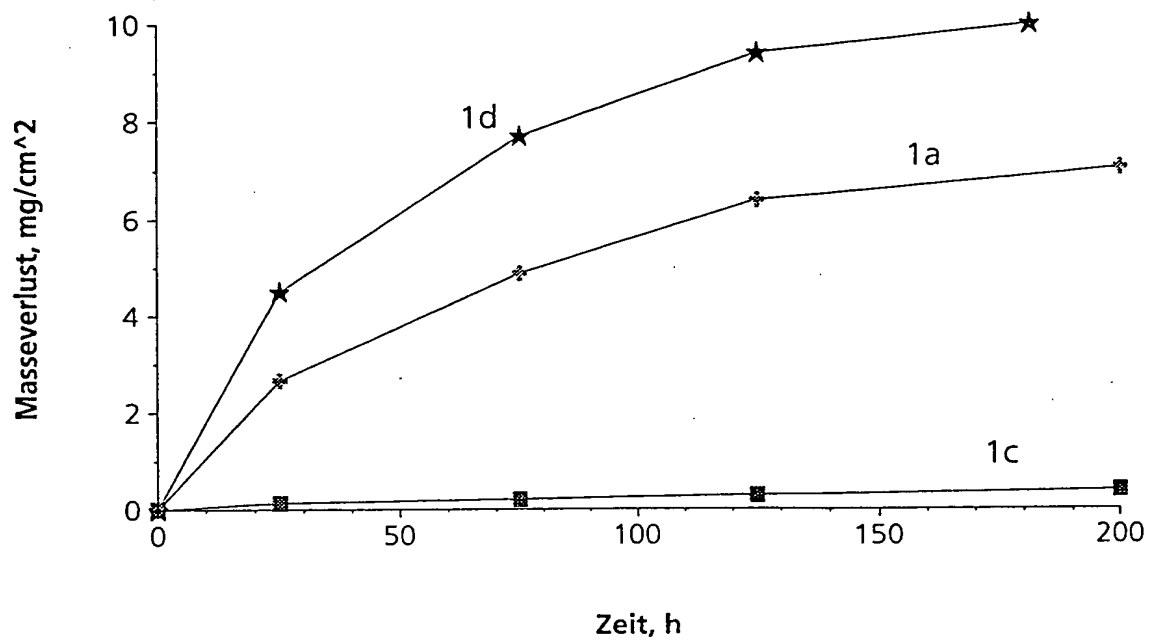
**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Sinteradditive und SiO<sub>2</sub> enthaltende Siliciumnitridwerkstoffe, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Fig. 1









RECEIVED  
FEB 15 2002  
TC 1700

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

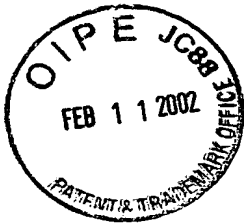
I, Susan POTTS BA ACIS,

Director of RWS Group plc, of Europa House, Marsham Way, Gerrards Cross, Buckinghamshire, England declare;

1. That I am a citizen of the United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland.
2. That the translator responsible for the attached translation is well acquainted with the German and English languages.
3. That the attached is, to the best of RWS Group plc knowledge and belief, a true translation into the English language of the accompanying copy of the specification filed with the application for a patent in Germany on 20 October 1997 under the number 197 46 008.9 and the official certificate attached hereto.
4. That I believe that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the patent application in the United States of America or any patent issuing thereon.

---

For and on behalf of RWS Group plc  
The 3rd day of January 2002



**FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY**

[Eagle crest]

**Priority Certificate  
for the filing of a Patent Application**

**File Reference:** 197 46 008.9

**Filing date:** 20 October 1997

**Applicant/Proprietor:** Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE;  
Frauenhofer-Gesellschaft zu Förderung der  
angewandten Forschung e.V., Munich/DE.

First applicant: Bayer Aktiengesellschaft  
Leverkusen/DE

**Title:** Silicon nitride materials containing sintering aids and  $\text{SiO}_2$ , a  
process for producing them and their use

**IPC:** C 04 B 35/584

**The attached documents are a correct and accurate reproduction of the original  
submission for this Patent Application.**

Munich, 6 December 2001

**German Patent and Trademark Office**

**The President**

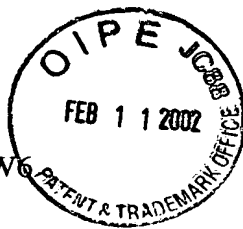
[Seal of the German Patent  
and Trademark Office]

PP

[signature]

Jerofsky

**RECEIVED**  
FEB 15 2002  
**TC 1700**



Le A 32 647 BS/li/S-W6

- 1 -

RECEIVED  
FEB 15 2002  
TC 1700

Silicon nitride materials containing sintering aids and  $\text{SiO}_2$ , a process for producing them and their use

5 The present invention relates to silicon nitride materials containing sintering aids and  $\text{SiO}_2$ , a process for producing them and their use.

10 Ceramic materials are finding ever wider use in the construction of machinery and apparatus, in particular in bearings (Ceramic Airframe Bearings: Lubrications Engeneering, 31 (1975), 558-564). All-ceramic bearings have proven useful particularly in applications where there is little lubrication and in corrosive media. However, it has been found in a wide variety of application areas for components made of high-performance ceramic that they degrade and that their life cannot be reliably predicted. The corrosion resistance is dependent to a considerable extent on the type of corrosive medium, the material composition and the superposed  
15 mechanical stress. The cause of this is the different reaction behaviour of the individual components of the microstructure of the ceramics (matrix grains, grain boundary phases, impurities) towards acids, bases or under hydrothermal conditions. Liquid-phase-sintered materials such as silicon nitride or silicon carbide (LPSSIC) which contain from 5 to 20% by volume of grain boundary phases display attack  
20 along the grain boundary phase in acids and bases. In general, the main point of attack in acid and alkali corrosion in the temperature range  $<180^\circ\text{C}$  is the grain boundary phase. However, this is not leached out entirely, which is made clear by materials which are corroded through to the centre still having strengths of from 300 to 400 MPa.

25

The corrosion rates for corrosion in the acid range are strongly dependent on the material composition. EP-A 649 824 discloses that  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -containing materials have good acid resistance without the cause of this behaviour being completely known. One way of further improving the acid resistance of silicon nitride materials  
30 containing rare earth metal oxides,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and possibly  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as sintering aids is to reduce the amount of these sintering aids. However, the resulting improvement in the

corrosion resistance has to be bought by higher manufacturing costs, since HIP technology is required for densification (EP-A 414 383). Furthermore, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 287 (1993) and Key Engineering Materials 113 (1996), pp. 227-237, report that corrosion is reduced at very high concentrations of acids, which in the case of phosphoric acid could be explained by formation of a passive layer, see Corrosion of High Performance Ceramics; Springer Verlag, Berlin, 1992; pp. 76 to 78.

There is therefore a great need for acid-stable ceramic materials.

It is therefore an object of the invention to provide ceramic materials based on  $\text{Si}_3\text{N}_4$  which have a high corrosion resistance, i.e., for example, a low mass change and low strength losses after acid treatment.

It has now been found that a silicon nitride material has, regardless of the way in which it is produced, a high corrosion resistance towards acids if it has a very high  $\text{SiO}_2$  content and formation of silicon oxide nitride is avoided, i.e. if the molar ratio of the silicon dioxide in the grain boundary phase to the sintering aids including  $\text{SiO}_2$  in the grain boundary phase is  $>60\%$  and the oxide nitride content ( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  content) is  $<1\%$ .

The invention accordingly provides silicon nitride materials containing sintering aids and  $\text{SiO}_2$  and having a molar ratio of the silicon dioxide in the grain boundary phase to the sintering aids including  $\text{SiO}_2$  in the grain boundary phase is  $>60\%$ , preferably  $>65\%$ , and the oxide nitride content ( $\text{SiO}_2\text{N}_2\text{O}$ ) is  $<1\%$ .

For the purposes of the present invention, sintering aids are the added substances which form the liquid phase during sintering and remain in the grain boundary phase.

The grain boundary phase in silicon nitride materials is formed by solidification of the liquid phase present during sintering. It contains the sintering additives, silicon

dioxide and sometimes dissolved silicon nitride. Depending on the conditions of the thermal treatment (cooling rate, etc), it is amorphous or partially crystalline. In general, it wets the silicon nitride particles and forms a three-dimensional network.

5 Sintering aids present in the grain boundary phase for the purposes of the invention are preferably  $Y_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ , rare earth metal oxides, alkaline earth metal oxides and  $Al_2O_3$ .

10 The amount of the added sintering aids +  $SiO_2$  is preferably selected so that the proportion of grain boundary phase in the sintered material is  $< 20\%$  by volume, particularly preferably  $0.1 - 17\%$  by volume, very particularly preferably from 3 to  $15\%$  by volume.

15 In one embodiment of the invention, the silicon nitride materials contain further additives.

Such additives are, for example, reactive additives, i.e. ones which react with  $Si_3N_4$  and form  $SiO_2$ , for example  $TiO_2$ ,  $WO_3$  and/or  $MoO_3$ . Thus,  $TiO_2$ , for example, reacts to form  $TiN$ , while, for example,  $WO_3$  and  $MoO_3$  form silicides with  
20 simultaneous oxidation of  $Si_3N_4$  to  $SiO_2$ .

It is likewise possible to use additives which are retained as disperse phases, for example  $SiC$ ,  $TiN$ ,  $MoSi_2$ ,  $TiCN$  and/or  $HfO_2$  or else additives which form mixed crystals with the  $Si_3N_4$ , for example  $AlN$ .

25 The additives which react with  $Si_3N_4$  and form  $SiO_2$  are preferably present in an amount of from 0 to 10 mol%, preferably  $< 5\%$  mol%, based on  $Si_3N_4$ .

30 The additives remaining as a disperse phase are preferably present in an amount of from 0 to 30% by volume.

Additives which form mixed crystals are preferably present in amounts of from 0 to 50 mol%, preferably <15 mol%, based on  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

In a preferred embodiment of the invention, the porosity of the material is <2%.

5

The invention additionally provides a process for producing the material of the invention, in which, either alone or in combination,

- 10 a) the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder used, either alone or together with the sintering aids and, if desired, further additives, is thermally oxidized or
- b) the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder, either alone or together with the sintering aids and, if desired, further additives, is tribooxidized during milling or
- 15 c) the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder is admixed with sintering aids or with  $\text{SiO}_2$  or at least one  $\text{SiO}_2$ -forming component either before or during milling.

Any commercial  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder can be used for the processes according to a), b) and c).

20

The thermal oxidation a) is carried out in an oxidizing atmosphere, preferably in air,  $\text{O}_2$  and/or water vapour at temperatures of from 300 to 1400°C. In the variant a), a milling step can also be carried out before or after the oxidation.

25 The tribooxidation b) during milling is carried out by intensive milling of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder dry or in a liquid such as  $\text{H}_2\text{O}$  or an organic solvent, e.g. acetone, hexane or alcohol.

Milling is preferably carried out in ball mills and is continued until the milled  $\text{Si}_3\text{N}_4$  has a mean particle size ( $d_{50}$ ), preferably measured by means of a Master Sizer S, of

30

< 2.5  $\mu\text{m}$ , preferably < 1  $\mu\text{m}$ , and has the required molar ratio of  $\text{SiO}_2$  to sintering aids.

5 In the variant c), the  $\text{SiO}_2$ -forming components used can be siloxanes, silanes, silicone resins (see Material Science and Technology Vol. 178, Processing of Ceramics, VCH, Weinheim, (1996) Part II, 4-47, DE-A 43 18 974, EP-A 0 412 428, or the reactive additives described, e.g.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$  and  $\text{MoO}_3$ .

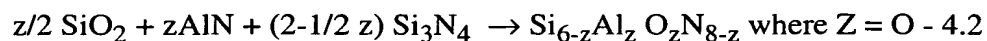
10 The amount of  $\text{SiO}_2$ -forming components is dependent on the desired  $\text{SiO}_2$  content of the sintered body.

The production of the sintered material from the powder mixtures obtained according to the variants a), b) and/or c) is preferably carried out using generally customary ceramic technology.

15

The incorporation of the sintering aids or the additives which form mixed crystals and/or  $\text{SiO}_2$  into the silicon nitride crystal lattice can also influence the ratio of  $\text{SiO}_2$  to the sintering aids. In this case, when determining the  $\text{SiO}_2$ /sintering aid ratio, the proportion of the original sintering aids or  $\text{SiO}_2$  has to be reduced by the proportion incorporated into the crystal lattice. This is of particular significance in the case of  $\alpha'$ - and  $\beta'$ - $\text{SiAlONs}$ , e.g. according to the following equation:

20



25 This has to be taken into account when calculating the amounts to be weighed out.

The invention additionally provides for the use of the materials of the invention in the construction of machinery and apparatus, in particular in bearings.

30 The following examples serve to illustrate the invention without having any limiting character.



## **Examples**

### **Example 1**

5       $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder (Baysinid<sup>®</sup>, obtainable from Bayer AG),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (grade fine, obtainable from H.C. Starck) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder (AKP-50<sup>®</sup>, obtainable from Sumitomo) and  $\text{TiO}_2$  (P25, obtainable from Degussa) are mixed in amounts corresponding to the composition indicated in Table 1, homogenized in a stirred ball mill in aqueous suspension for 3 hours, spray dried and pressed to form bodies having dimensions of  
10      50 x 60 x 8 mm. The particle size ( $d_{50}$ ) of the mix after homogenization was 0.5  $\mu\text{m}$ , measured by means of a Master Sizer S at pH 11.0. The bodies are baked out at 600°C for 1 hour in air. They are sintered under gas pressure at 1830°C and 50 bar of  $\text{N}_2$  for 1.5 hours. The weight losses of the specimens were from <0.3 to 1.8%, depending on the  $\text{TiO}_2$  content of the mix. The sintered specimens are cut into test  
15      bars and the surfaces were ground.

Mix 1 b was milled for 6 hours at a higher rotational speed in order to increase the oxygen content.

### 20      **Example 2**

This example was carried out using a method analogous to Example 1. The deviations are described below.

25      Examples 2a and 2b were prepared using a method analogous to Example 1b.

The sintering of Example 2a was carried out in a BN-coated graphite crucible in a BN powder bed. The weight loss was 1.8%. In Example 2b, the sample was sintered in an RBSN crucible. The weight loss was 0.2%.

In Example 2c, 1.5% of silicone resin was additionally used as binder. Examples 2e and 2f were produced from silicon nitride powder produced by the plasma method and having a surface area of 60 m<sup>2</sup>/g and an SiO<sub>2</sub> content of 8%. The specimens were hot pressed at 1800°C.

5

**Example 3**

The test specimens were produced using a method similar to Example 1. Densification was carried out by a sinter-HIP method, and the weight loss was reduced to <1.5% by means of the RBSN crucible and a high sample volume/available volume ratio.

10

**Example 4**

The test specimens were produced using a method analogous to Example 2.

15

**Example 5**

The test specimens were produced using a method analogous to Example 1, with sintering being carried out at 1800°C.

20

The respective results are listed in Table 1. By way of example, the mass losses of Examples 1-4 recorded in the corrosion resistance test are shown in Fig. 1.

The following measurement methods were employed for determining the data reported in Table 1:

25

Flexural test bars having dimensions of 3 x 4 x 50 mm were cut from the sintered bodies and used to determine the mechanical properties and the corrosion performance.

30

The strength was determined by means of the 4-point method (support spacing: 20/40 mm).

5 The corrosion performance was determined in thermostated glass vessels using 1 N acid. The acid/solid ratio was >200 ml/10 g of specimen. The acid was changed every 100 hours. The mass loss of the specimens was determined by periodic weighing at defined time intervals (see  $\Delta m$  in Tab. 1). The specimens were rinsed with distilled water and dried before weighing.

10 The oxide nitride content was determined on the specimens by means of XRD measurements. This was carried out using  $\text{CuK}\alpha$  radiation. The quantitative determination was carried out by means of a Rietveld programme (Refine++). The detection limit was 0.8% by mass of  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ .

15 The oxygen content was determined by the hot gas extraction method. The error was <0.1% by mass. The  $\text{SiO}_2$  content was calculated from the oxygen content.

20 The porosity was determined in polished sections (prepared as described in Practical Metallography, 27 (1990, 503-513)) at a magnification of 1000 by means of automatic image analysis (Quantiment 570). The proportion by area of the pores in the polished section was taken as the proportion by volume. In parallel thereto, the density was determined by the Archimedes method, in accordance with EN 993-1.

**Table 1** Compositions and corrosion performance of the materials

No.	Additives	SiO <sub>2</sub> / <sup>x</sup> (additive + SiO <sub>2</sub> ) mol%	Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O/(Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O) + βSi <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Oxide nitride content %	Properties uncorroded		Corrosion conditions	Properties of corroded specimens		
				Porosity	σ <sub>4b</sub> MPa		Δm(100h), mg/cm <sup>2</sup>	Δm(500h), mg/cm <sup>2</sup>	σ <sub>4b</sub> , MPa (500h)
1a	C 5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 TiO <sub>2</sub>	45	0	<0.5	850	in HCl, 60°C	5.6	8.5	450
1b	I 5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1 TiO <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub>	65	0	<0.5	850		0.3	0.3	800
1c	I 5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 TiO <sub>2</sub>	74	0	<0.5	825		0.24	0.26	750
1d	C 5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7.5 TiO <sub>2</sub>	80.4	33	<0.5	800		7.5	9.5	550
2a	C 5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	0	<0.5	800	in HCl, 60°C	10	16	450
2b	I 5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	74	0	<0.5	820		0.2	0.2	750
2c	I 5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	0	<0.5	800		0.21	0.23	730
2d	C 5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	0	<0.5	820	in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60°C	9	-	450
2e	I 5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	63	0	<0.5	725		0.32	0.38	650
2f	C 5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	81	27	<0.5	765		2.2	8.3	530
3	I 5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0.5 TiO <sub>2</sub>	63	0	<0.5	800	in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60°C	0.35	0.5	700
4	C 3Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.8 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75.3	12	<0.5	730		1.4	4.5	520
5a	I 3MgO 2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75	0	<0.5	820	in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 60°C	0.1	0.1	750
5b	C 3MgO 2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45	0	<0.5	730		0.3	0.45	630

C = comparative example; I = example according to the invention

2a mass loss on sintering = 1.6%; 2b mass loss on sintering = 0.2%

x in the grain boundary phase

Discussion of the results:

5 The material described in EP-A 649 824 was reproduced in Example 1 without controlling the oxygen content and, under our conditions, displays a mass loss of 8.5 mg/cm<sup>2</sup>. Setting the SiO<sub>2</sub> content leads to an improvement in the corrosion performance of nominally identical materials by a factor of 30 (as demonstrated by Examples 1a and 1b). The importance of controlling the oxygen content not only in preparation of the mix is shown by comparison of Example 2a with Examples 2b and 2c. While sintering of the material in Example 2a leads to a high weight loss which  
10 drastically reduces the SiO<sub>2</sub> content of the sintered material, specimens which were sintered under controlled conditions and have a small weight loss (2b and 2c) display the favourable corrosion performance sought.

15 It is found that the high SiO<sub>2</sub> content leads to a change in the corrosion kinetics. While conventional materials have a linear relationship between corrosion layer thickness and reaction time up to corrosion layer thicknesses of several 100 μm, in the case of the materials of the invention, passivation occurs after only a few μm reaction depth (Fig. 2). This passivation occurs all the more quickly, the lower the additive content and the lower the grain size of the silicon nitride grains in the  
20 material.

Claims

1. Silicon nitride materials containing sintering aids and  $\text{SiO}_2$ , characterized in that the molar ratio of the silicon dioxide in the grain boundary phase to the sintering additives including  $\text{SiO}_2$  in the grain boundary phase is  $>60\%$  and the oxide nitride content  $<1\%$ .  
5
2. Process for producing silicon nitride materials according to Claim 1, characterized in that, either alone or in combination,  
10
  - a) the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder used, either alone or together with the sintering aids, is thermally oxidized,
  - b) the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder, either alone or together with the sintering aids and, if desired, further additives, is tribooxidized during milling and/or  
15
  - c) the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder is admixed with sintering aids or with  $\text{SiO}_2$  or at least one  $\text{SiO}_2$ -forming component either before or during milling.
- 20 3. Use of the silicon nitride materials according to Claim 1 in the construction of machinery and apparatus, in particular in bearings.

**Silicon nitride materials containing sintering aids and SiO<sub>2</sub>, a process for producing them and their use**

**Abstract**

The present invention relates to novel silicon nitride materials containing sintering aids and SiO<sub>2</sub>, a process for producing them and their use.

